

셀룰로오스 용매계

류 동 일 · 양 갑 승 · 최 주 영

서 론

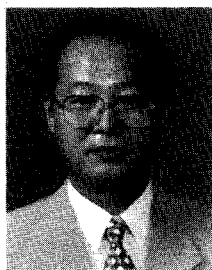
셀룰로오스는 지구상에서 가장 풍부할 뿐 아니라 인류 역사에서 빼놓을 수 없는 친숙한 유기물질이나 그 이용은 아직도 제한적이다. 이는 다양한 천연 셀룰로오스원에서 순수한 성분 분리가 쉽지 않고, 결정화도와 분자간 수소 결합력이 커서 적절한 용매 개발이 어렵기 때문이다. 여기에 석유 산업의 발전으로 인하여 다양한 합성 유기물질을 쉽게 얻을 수 있게 된 것도 또다른 원인으로 들 수 있다. 그동안 합성고분자 공업의 발전으로 인하여 셀룰로오스에 대한 연구나 산업용 재료로서의 비중은 꾸준히 감소하여 왔으나 석유자원의 고갈과 최근 생명공학의 발전 추세는 장차 셀룰로오스가 미래의 일상 생활에서 보다 중요한 역할을 하게 될 것으로 기대된다.

셀룰로오스에 관련한 다양한 연구가 진행되고 있지만 공업적으로 중요성이 큰 분야로는 환경친화성 용매계의 개발과 그 용액의 응용, 산 또는 효소분해에 의한 에너지원으로 글루코오스나 에탄올을 제조 등을 들 수 있다.

셀룰로오스는 용점에 도달하기 전에 분해되기 때문에 다양한 형태로 성형을 위해서는 용매를 이용한 용해가 유일한 방법이다. 이와 관련하여 재생섬유인 비스코오스 레

이온 제조공정이 오랫동안 이용된 바 있는데, 공장설비가 크고 회수가 어려우며 공해를 유발하는 이황화탄소(CS_2)를 사용하기 때문에 경제적 및 환경적인 측면에서 다른 합성섬유에 비하여 불리하다. 이점을 감안할 때 아민옥사이드계와 같은 무공해 공정이 앞으로 발전성을 지니고 있다. 일반적으로 셀룰로오스 용매계로서 공업적인 중요성을 지니기 위해서는 용매의 효율적인 재생, 용매 성분이 모두 제거된 셀룰로오스가 얻어질 것, 재생 셀룰로오스에 요청되는 물성, 낮은 용매 독성, 적은 자본 투자 및 저렴한 생산단가 등이 가능하여야 한다.

셀룰로오스 용매계에 대한 연구 소개는 이미 여러번 발표된 바 있기 때문에,¹⁻³ 여기에서는 응용성을 갖는 셀룰



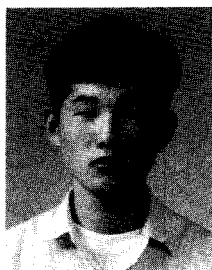
양갑승

1971~ 한양대학교 섬유공학과(공학사)
1978
1978~ 한양대학교 섬유공학과
1980 (공학석사)
1982~ North Carolina State University(공학박사)
1988
1989~ 전남대학교 섬유공학과 부교수
현재



류동일

1975~ 서울대학교 섬유공학과(공학사)
1980
1980~ 서울대학교 섬유공학과
1982 (공학석사)
1983~ 서울대학교 섬유공학과
1987 (공학박사)
1986~ 전남대학교 섬유공학과 교수
현재



최주영

1992~ 전남대학교 섬유공학과 재학
현재

Solvent Systems of Cellulose

전남대학교 섬유공학과(Dong Il Yoo, Kap Seung Yang, and Joo Young Choi, Department of Textile Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea)

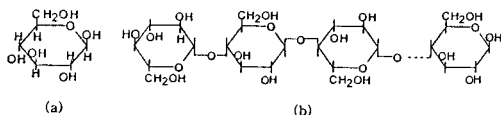


그림 1. Chemical structures of (a) β -D-glucopyranose and (b) cellulose.

로오스 용매계를 중심으로 요약하였다.

2. 셀룰로오스의 구조 및 반응성

셀룰로오스는 β -D-글루코피라노오스(β -D-glucopyranose) 단위로 구성되어 있으며 하나의 글루코피라노오스 분자의 1번 탄소에 붙어 있는 수산기와 다른 하나의 4번 탄소에 붙어 있는 수산기가 탈수 반응하여 얻어진 β -D-글루코사이드 결합(β -D-glucoside linkage)으로 연결된 축합고분자이다(그림 1). 선형 분자인 D-글루코오스(D-glucose)는 고리형태를 이루는 β -D-글루코피라노오스와 평형상태로 존재하기 때문에 사슬 말단을 이루는 1번 탄소(C-1)의 수산기는 알데히드가 갖는 성질인 환원성을 나타내고, 4번 탄소(C-4)의 수산기는 비환원성을 나타낸다. 가수분해에 의해 주쇄가 절단되는 경우에도 각각 1개의 환원성 말단기와 비환원성 말단기가 발생한다.

셀룰로오스는 그 자체보다는 유도체화에 의해 보다 다양한 용매를 선택할 수 있다. 셀룰로오스의 글루코피라노오스 반복단위에 있는 3개의 수산기는 6번 탄소(C-6)에 결합된 것은 1급 알코올, 2번(C-2)과 3번 탄소(C-3)에 결합된 것은 2급 알코올인데, 유도체화는 반복단위에 존재하는 수산기의 위치에 따라서 반응 시약의 분자의 크기와 그것에 근저한 입체장에 등의 영향으로 선택성을 보인다. 아세틸화, 메틸화, 에틸화, 히드록시에틸화, 카르복시메틸화에 있어서의 수산기의 반응성은 C-6의 1급 알코올에서 가장 크며, C-2의 2급 알코올에서 그 다음이거나 가장 크게 나타나는 경우가 있으며, C-3의 2급 알코올에서 가장 낮다. 또 포름알데히드 처리로 가교가 생성되는 경우에도, C-6>C-2>C-3의 순으로 반응하고, 트리메티롤멜라민으로 수지가공하는 경우에도 C-6>C-2>C-3의 순이나 치환반응이 커지면 C-2>C-6>C-3의 순으로 반응하는 것으로 알려져 있다.^{4,5}

3. 셀룰로오스의 용해에 영향을 미치는 인자 및 EDA 개념

어떤 고분자와 용매가 혼합하였을 때 두 성분의 용해도 파라미터(solubility parameter)의 차이는 그 고분자의

용해를 예측하는 기준으로 알려져 있다.^{6,7} 용해도 파라미터 또는 응집에너지 밀도(cohesive energy density)는 모든 분자간 상호작용력 기여를 포함한 몰증발 에너지와 관련이 있으며 액체나 무정형 합성고분자의 상용성의 예측에 적용된다. 일반적으로 고분자의 용해를 예측하는데 고려하여야 할 그밖의 인자로서 결정화도나 수소결합력을 들 수 있다. 이를테면, 결정성 고분자에서는 용해열(또는 용해 에너지)이 중요하다. 또한 단백질이나 셀룰로오스와 같은 천연고분자의 경우에는 분자간 수소결합력이 매우 중요하다. 셀룰로오스처럼 균일한 선형 다당류는 일반적으로 매우 규칙적으로 배열하여 결정영역을 이루며, 강한 사슬간 수소결합을 하고 있어서 인접한 사슬간의 이차결합력이 상당히 크다. 이러한 사슬들은 용해가 어렵고, 용해되더라도 재배열에 의해 사슬들이 쉽게 다시 결합한다. Spurlin, Burrell, 그리고 Barton 등은 이같은 고분자의 용해에 영향을 미치는 인자들을 정리하여 고분자의 용매선택 기준으로 제시한 바 있다.⁶⁻⁸

한편 Philipp 등은⁹ 셀룰로오스의 용해가 이루어지는 과정을 설명하기 위하여 전자쌍 주개-받개(electron pair donor-acceptor: EDA) 상호작용의 개념을 도입하였다. EDA 개념은 새로운 셀룰로오스 용매계의 선택기준으로 널리 적용되고 있으나 다음과 같은 한계를 지니고 있다.

① EDA 상호작용에 대한 수치화가 이루어지지 않고 있는 점

② 셀룰로오스의 형태를 몰당 부피나 용매의 성분과 관련시켜 고찰하지 못한 점

③ EDA 개념을 단순히 셀룰로오스 용매 작용의 초기 단계에만 적용한 점

기존 셀룰로오스 용매계에 EDA 개념을 적용하면 유기아민, 수산기, NH_3 는 전자쌍 주개, SO_2 , SOCl_2 , SO_2Cl_2 , 암모늄 이온과 무기 양이온 등은 전자쌍 받개에 해당한다.

4. 수계 및 비수계 용매계

셀룰로오스 용매계는 크게 수계와 비수계로 구분되는 데, 수계 셀룰로오스 용매계는 다시 산성 용매, 염기성 용매, 수계 금속착체로 분류할 수 있다. 산성 용매로서 셀룰로오스를 녹일 때에는 프로틱산이나 루이스산이 사용되는데, 프로틱산 중에서는 인산이 가장 좋고, 루이스산 중에서는 티오시안산갈륨이 가장 좋다. 염기성 용매에 대해 셀룰로오스의 수산기는 산성으로 작용하며, 상당히 강한 무기 또는 유기염기에 용해한다. 셀룰로오스를 녹이는 수계 용매로는 다양한 금속착체가 있는데, 금속착체 용매는 환경에 영향을 주지 않도록 안전하게 회수하는 문제를 지니고 있다.

비수계 용매는 셀룰로오스와 상호작용하여 EDA 착체 형성을 한다. EDA 착체로서 작용하기 위한 전제로서 전자쌍 주개로서 작용하는 셀룰로오스 수산기의 산소 원자와 받개로서 작용하는 수소 원자가 EDA 상호작용에 참여할 것, 용매에서도 전자쌍 주개와 받개가 존재하여 셀룰로오스 수산기의 산소 원자와 수소 원자와 상호작용하기에 적절한 입체적 위치에 있을 것, 마지막으로 전자쌍 주개와 받개 구조를 지닌 극성 유기용액의 작용에 의해 셀룰로오스 사슬의 수산기가 적절히 분리될 수 있도록 EDA 상호작용력이 적당할 것 등이 있다. 그러나 이 EDA 상호작용 개념만으로 모든 비수계 용매를 설명하는 것은 불가능하다.

지금까지 연구되어진 수계와 비수계 셀룰로오스 용매계는 표 1에 정리하였으며, 중요한 용매계를 항목별로 간단히 구분하여 설명하고자 한다.

4.1 셀룰로오스가 염기로 작용하는 경우

4.1.1 프로틱산

셀룰로오스는 염기로 작용하여 프로틱산에 의해 양자화되거나 루이스염기로 작용하여 루이스산에 전자를 제공하는데, 셀룰로오스가 지닌 루이스산에 있는 전자 받개 중심에 전자를 제공한다. 적당한 농도의 수계 무기산은

셀룰로오스를 팽윤시키고 궁극적으로는 용해시킨다(황산 75% 이상, 인산 81~97%, 질산 76%). 또한 그 과정에서 무기산들은 셀룰로오스와 반응하여 에스테르를 만들며 가수분해에 의해 글루코사이드 결합이 쉽게 절단된다.

4.1.2 루이스산¹⁰⁻²¹

금속염을 함유하는 수계 용매계에서 셀룰로오스 용해 효과의 순서는 $K < NH_4 < Na < Ba < Ma < Ca < Li < Zn$ 이다. 이때 대이온으로서 I^- , SCN^- , HgI_4^{2-} , ZnO_2^{2-} 등이 주로 사용된다. 이들 음이온은 어느 정도의 팽윤능을 지니고 있으나 주된 작용은 입체적인 배제를 일으킬 수 있는 크기를 지니고 있기 때문에 분자쇄 사이의 인력을 감소시켜서 셀룰로오스 분자쇄의 분리상태를 유지시킨다. 셀룰로오스의 수산기는 루이스 염기로써 작용하여 몇 개의 물분자를 수화물로 바꾸는 이 과정에서 섬유를 상당히 팽윤시킨다. 온도를 높이면 수화물에서 물이 분리되며, 분리된 물은 더욱 팽윤시켜 궁극적으로 콜로이드 용액을 얻는다. 팽윤의 초기 단계와 그 결과 무기염 수용액에 의해 일어나는 셀룰로오스의 용해 과정에서 옥소늄염이 형성된다(그림 2).

4.2 셀룰로오스가 산으로 작용할 경우

4.2.1 무기염기(무기수산화물, 히드라진)²²⁻²⁹

셀룰로오스를 최초로 팽윤시킬 때의 염기 농도와 화합물을 형성하는데 필요한 염기 농도는 서로 다르다. 예를 들면 8~10% NaOH가 셀룰로오스를 최초로 팽윤시키나 알칼리 셀룰로오스 화합물을 형성하는데 약 18% NaOH가 요구된다. 수산화나트륨에 산화아연과 같은 무기염이나 산화카드뮴/에틸렌디아민을 첨가하면 DP가 훨씬 큰 셀룰로오스를 용해시킨다. 또한 전도성 금속 화합물도 셀룰로오스를 용해시킨다. 이러한 수계 염기들의 온도는 팽윤과 용해현상에 있어서 중요한 역할을 하는데,

표 1. Aqueous and Nonaqueous Cellulose Solvent Systems

Solvent systems	Literatures
1. Aqueous cellulose solvent systems	
A. Acidic media	
① Inorganic acids: H_3PO_4 , H_2SO_4 , HCl , HNO_3	130~132
② Lewis acids: $CaSCN$, $NH_3/NaSCN$	10~21
B. Basic media	
① Quaternary ammonium salts	30~33
② Inorganic bases, $NaOH$, $NaZnO_3$	22~29
C. Aqueous metal complexes	
① Cuprammonium	51~56
② Cuen	57~61
③ Cadoxen	67~73
④ Iron tartarate complexes	74~78
⑤ Cooxen	62
⑥ Nioxen	63~66
2. Nonaqueous cellulose solvent systems	
A. Single component solvent systems	
① Trifluoroacetic acid	34
② Hydrazine	28~29
③ Amine oxide	34~46
④ <i>N</i> -Ethylpyridinium chlorides	47~48
⑤ Bis(β - γ -dihydroxypropyl) disulfate	49~50
B. Multicomponent solvent systems	
① $DMSO/CH_3NH_2$	35
② N_2O_4 /polar aprotic solvent	9, 85~98
③ Paraformaldehyde/DMSO	99~111
④ Chloral/ CH_2Cl_2 or $CHCl_3$	112~115
⑤ SO_2 /amine/polar solvent	117~129
⑥ SO_3 /polar solvent	129
⑦ $LiCl/DMA$	81~84

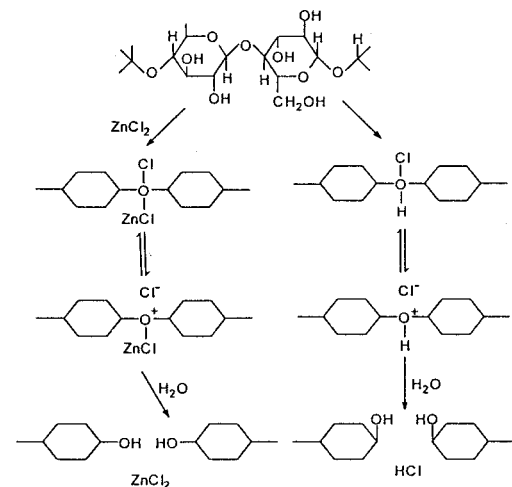


그림 2. The mechanism of hydrolysis and oxonium formation.

낮은 온도일수록 팽윤과 용해가 용이하다. 요소 또는 티오요소를 8~10% 수산화나트륨 용액에 첨가하였을 때 팽윤과 용해가 증가한다.

Litt 등은²⁸ 먼틴타나 목재필프를 207~345 kPa(30~50 psi) 압력하에서 고온(150~200 °C) 히드라진에 용해시켰다. 용매를 증발시켜 얻어지는 결정구조는 셀룰로오스 II 형태이며 매우 높은 결정화도를 보이며, 용액을 물속에 방사함에 의해서도 셀룰로오스 II 구조가 생성된다. 셀룰로오스와 히드라진을 밀폐된 용기에 넣고 가압상태에서 열을 가하면 용해하는데, 이때 160 °C 이상의 온도와 5~6 atm의 압력이 사용된다. Hess는²⁹ 1931년에 이미 히드라진 수화물을 사용하였으나, Litt가 사용하였던 것과 같은 극한 조건의 열과 압력을 사용하지 않았기 때문에 용액을 얻지는 못하였다. 이는 히드라진 수화물이 셀룰로오스 용해에 적당한 용해도 파라미터를 가진 용매계임에도 결정영역에서 수소결합을 극복할 수 있는 조건이 부여되지 않았기 때문으로 보인다.

4.2.2 유기염기(제4급 수산화암모늄염, 아민옥사이드)

4.2.2.1 제4급 수산화암모늄염³⁰⁻³³

셀룰로오스를 용해하는 것으로 알려진 제4급 수산화암모늄염으로는 벤질기를 지니는 벤질트리메틸 수산화암모늄(Triton B)과 디벤질디메틸 수산화암모늄이 가장 우수하다.²¹ 둘다 셀룰로오스 구조의 분자간 결정부분이나 분자내 결정을 팽윤시킬 수 있고 그 결과 셀룰로오스를 용해시킨다. 구조가 큰 벤질기는 셀룰로오스 결정영역에 침투하여 사슬을 효과적으로 분리하는데 기여한다. 4급 수산화암모늄은 산소나 공기에 민감하지 않으며, 물과 결합하여 용매로서 작용한다.

4.2.2.2 아민옥사이드³⁴⁻⁵⁰

지방족 고리 아민옥사이드인 *N*-메틸모폴린옥사이드(*N*-methyl-morpholine-*N*-oxide, NMMO)의 분자구조는 그림 3과 같다. NMMO는 15.5% 물의 존재하에 100~105 °C에서 10% 셀룰로오스 용액을 얻는다. 용매화는 초기에 결정영역의 셀룰로오스 분자쇄간의 수소결합이 파괴됨으로써 생겨나며 수소결합은 그 후 셀룰로오스의 수산기와 아민옥사이드 사이에서 다시 형성된다. NMMO는 구조가 간단하고 용매회수와 재사용이 가능하며 물과 함께 혼합하여 용매로서 사용이 되고 있다.

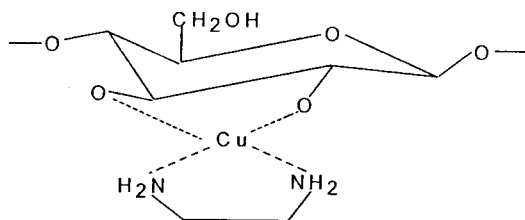


그림 3. Complex formation of cuen and cellulose glycol group.

NMMO로부터 얻어진 섬유는 고습강도 레이온이나 면과 비교할 만한 물성을 지니고 있다. NMMO의 *N*-옥사이드기는 분자간 수소결합력을 절단하여 팽윤시키며 수소결합 수용체로서 작용하여 용액중 셀룰로오스 사슬을 안정화시킨다. 일반적으로 아민옥사이드가 용매로 작용하기 위해서는 쌍극자모멘트가 4.5 Debye보다 커야 한다.

4.3 셀룰로오스 착체

4.3.1 구리아모늄 수산화물 착체⁵¹⁻⁷³

수산화구리아모니아(cuprammonium hydroxide, cuam)와 수산화구리에틸렌디아민(cupriethylenediamine hydroxide, cuen)은 금속/아민용매계에서 가장 널리 사용되고 있다. Cuam계는 재생셀룰로오스의 일종인 구리아모늄레이온의 제조에 사용되며 DP가 1,000 이하인 셀룰로오스를 10% 또는 그 이상의 농도로 용해한 용액을 제조할 수 있다. 또한 cuam은 구리(1.5%), 암모니아(20% w/v), 그리고 안정제로서 수크로오스(0.2%)가 포함된 수용액(구리:암모니아의 몰비 1:50)이 셀룰로오스의 점도 측정용 용매로 사용되나, 빛과 공기 중에 노출되면 쉽게 분해되므로 보관과 취급과정에서 각별한 주의가 필요하다. 또한 알칼리와 산소 조건하에서 cuam은 셀룰로오스를 분해시킨다. 이러한 이유에서 셀룰로오스 점도 측정에는 cuam보다 더 안정한 cuen계가 널리 사용되고 있다. 점도 측정용 용매계로서 cuen계는 0.5 M 구리(II):에틸렌디아민 몰비 1:2 수용액이 사용된다. 그림 4에서 보는 바와 같이 1,4-무수글루코오스 단위체의 글리콜기는 1몰의 에틸렌디아민과 킬레이트화를 이룬다. Cuam계는 두 개의 암모니아 분자들과 치환된 글리콜기가 킬레이트화된 유사한 구조를 지닌다.

그밖에 에틸렌디아민과 각종 금속 이온들 예로서 코발트, 아연, 카드뮴 착체가 용매로서 작용함이 밝혀졌는데 그 중에서는 cadoxen[$\text{Cd}(\text{en})_3(\text{OH})_2$]은 점도 측정용 용매로서 널리 사용되고 있다. Cadoxen은 산화카드뮴이나 수산화카드뮴을 에틸렌디아민에 용해시켜 제조하는데 무색이고, 실온과 산소에 안정한 장점을 지니고 있다.

4.3.2 타르타르산을 포함하는 금속/알칼리 착체⁷⁴⁻⁷⁸

철수산화물 : 타르타르산 : 수산화나트륨(1:3:6 몰비) [$(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)\text{Fe}] \text{Na}_6$ (FeTNA) 착체 수용액에서 셀룰로오스는 타르타르산 이온 농도에 따라 용해도가 달라지는데 이온 농도가 1.6 M 이상인 착체용액에서 완전히 용해한다. 또한 FeTNA의 조성에서 타르타르산을 다른 유기



그림 4. Formation of acetal between cellulose hydroxyl group and chloral.

산으로 치환하면 셀룰로오스를 녹일 수 있는 화합물이 얻어지지 않는다. FeTNA의 나트륨을 칼륨으로 치환하면 셀룰로오스에 대한 용해력이 훨씬 작아지고, 구리(II)로서 철을 치환한 착제에는 용해하지 않는다.

4.3.3 금속-알칼리 착제-아연산 용액^{24,79-80}

산화아연에 대한 수산화나트륨의 비가 증가함에 따라 화학적으로 개질된 면의 용해도가 커진다. 아연산이온은 수산화나트륨 용액에서 셀룰로오스의 용해도를 증가시키며, 용해시 카드뮴 양이온에 강염기로 작용한다. 제2산화구리와 산화알루미늄을 알칼리 용액에 첨가하는 것은 셀룰로오스의 용해도를 감소시킨다.

4.4 LiCl/DMA 유기 용매계⁸¹⁻⁸⁴

LiCl/DMA 유기 용매계에서 셀룰로오스는 균일한 용액을 이룬다. 용해과정은 DMA에 리튬 착제를 이루고 염소이온은 염기로서 셀룰로오스 수산기와 상호작용한다. LiCl/DMA계는 10% LiCl을 포함하고 있으며 DP 550인 셀룰로오스를 16%까지 용해할 수 있으며, 셀룰로오스 분자량 저하가 발생하지 않는 매우 안정한 용매계이다. 섬유로의 재생을 위한 용고제로서 물, 아세토니트릴, 아세톤 등이 있다. DMA를 대체하는 용매계로서 *N*-메틸피롤리디논이 알려져 있다.

4.5 셀룰로오스가 유도체를 형성하는 경우

안정한 셀룰로오스 유도체는 공업적으로 다양하게 이용되고 있으나 셀룰로오스를 재생하기 위한 과정으로서는 초산셀룰로오스와 질산셀룰로오스가 있을 뿐이다. 셀룰로오스 재생을 위한 목적으로 불안정한 유도체(중간체)화가 적절하며 여기에 속한 것들은 질소를 함유하는 중간체, 황을 함유하는 중간체, 탄소를 함유하는 중간체로 구분할 수 있다.

4.5.1 질소 함유 중간체^{9,85-98}

유기 용매계에서 셀룰로오스와 N_2O_4 , NOCl, 또는 $NOSO_4H$ 가 반응하여 불안정한 질소 함유 중간체를 얻는다. 용매하에서 유도체들은 니트로소 화합물 형태로 되어 있다. 그림 5는 DMF하에서 셀룰로오스를 용해시키는 아질산화 과정이다. 아질산 셀룰로오스는 수계 매질에 의해 쉽게 수화되므로 오로지 아세톤에 침지시켜 재생할 수 있다.

4.5.2 탄소 함유 중간체

4.5.2.1 DMSO/Paraformaldehyde(PF)⁹⁹⁻¹¹¹

N_2O_4 /DMF계와 마찬가지로 DMSO/PF계에서도 그림 6과 같이 메틸을 셀룰로오스 유도체가 형성된다. 메틸을 셀룰로오스 유도체는 DMSO 용액상에서는 상당히 안정하며 극성 용매하에서 셀룰로오스로 재생된다. 그러나 DMSO/PF계는 셀룰로오스 용액을 얻기 위하여 과잉의 PF가 사용되어야 하며, 재생 셀룰로오스 섬유 내부에 결정성 PF 성분이 남아 있어 구조 결합의 요인으로 작용할 뿐 아니라 회수된 PF는 셀룰로오스를 용해하는 용도로

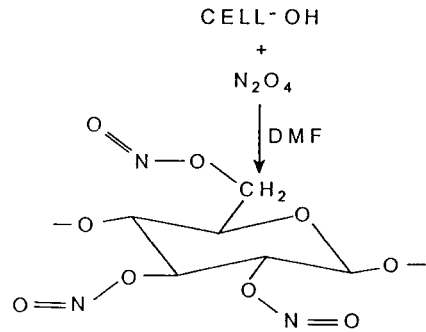


그림 5. Formation of cellulose nitrite in N_2O_4 /DMF.

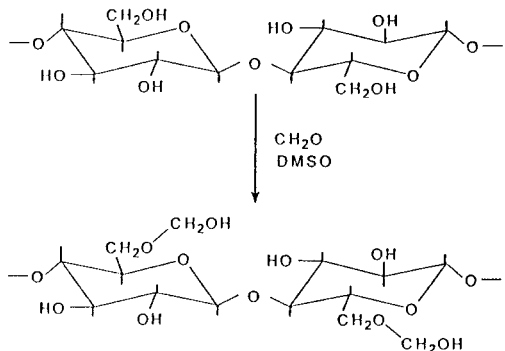


그림 6. Formation of methylol cellulose in DMSO/PF system.

재사용이 어렵다.

4.5.2.2 클로랄¹¹²⁻¹¹⁵

Meyer,¹¹³ Tepteleva,¹¹⁴ Nakao는¹¹⁵ 클로랄(CCl_3CHO)을 극성 유기용매와 함께 사용하여 셀룰로오스를 용해시켰다. 클로랄은 셀룰로오스 수산기와 반응 아세탈을 형성하여 용액을 만드는 것으로 보인다. 이때 CH_2Cl_2 와 $CHCl_3$ 이 DMF에 비해 더 좋은 용매임이 알려져 있다. DMSO, DMF, DMA나 *N*-메틸-2-피롤리디논과 같은 용매를 사용하는 경우 글루코오스 단위에 5~10몰의 클로랄이 필요하다.

4.5.3 황중간체

이황화탄소를 사용하여 크산테이트를 얻는 과정은 아직 레이온 산업에서 중요한 비중을 차지하고 있다. 이 공정은 환경 문제와 큰 규모의 자본 투자 등 문제를 지니고 있어 NMMO 용매계가 점차 그 수요를 대체해 나가고 있다.

4.5.3.1 CS_2 /아민/극성용매¹¹⁶

크산테이션 과정에서 CS_2 /아민/DMSO를 사용하여 셀룰로오스를 용해시키면, 강도(tenacity, 단위 굵기당 인장강력)와 변형은 3.0 g/d와 14%이며 습윤상태에서는 그 값이 1.8 g/d와 25%인 섬유를 얻는다. 이 과정은 용고와 재생단계에서 산을 필요로 하지 않아 기존 레이온 공정에 수반되는 공해는 상당히 줄어드나 악취 문제로 인

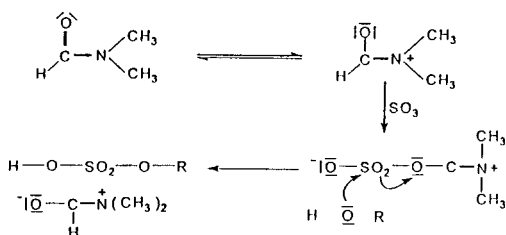


그림 7. Sulfonation mechanism of alcohol by SO_3/DMF .

하여 공업화가 어려운 상황이다.

4.5.3.2 SO_2 /아민/극성용매¹¹⁷⁻¹²⁹

SO_2 와 2급 또는 3급 지방족 아민으로 된 2성분계는 셀룰로오스를 용해시킨다. 암모니아와 일급아민은 SO_2 와 반응하여 고체부가물을 생성하는데 이것을 극성 유기용매에 용해하여 얻은 용액은 셀룰로오스를 용해시킨다. 이때 유기용매로서는 포름아마이드가 가장 우수하며 그 다음이 DMSO이다. SOCl_2 나 SO_2Cl_2 는 복합체 형성시 전자 수용체로 작용하는데 여기에 적합한 극성 용매계로서 포름아마이드와 DMSO가 있다. SO_2 , SOCl_2 또는 SO_2Cl_2 황원자의 전자수용체로서의 세기는 용해를 일으킬 만큼 크지 않으며 아민이 첨가되어 착체가 형성되었을 때 용해가 일어난다.

4.5.3.3 SO_3 /극성용매¹²⁹

셀룰로오스와 삼산화황이 반응하여 높은 치환도를 가진 황산 셀룰로오스가 얻어지는데, 이때 DMF가 SO_3 와 착체를 이루는 가장 좋은 용매이다. DMF/ SO_3 착체의 황화반응은 그림 7과 같은데, 이 황산 셀룰로오스는 알칼리액과 물에 비교적 안정하기 때문에 셀룰로오스로 재생이 어렵다.

5. 전 망

셀룰로오스 용매계로서 NMMO 용매계가 소개된 이래 별다른 진전을 거두지 못하고 있으나, 보다 나은 용매계를 발견하려는 노력은 앞으로도 지속적으로 이루어질 것으로 보인다. 현재까지의 연구에 따르면 셀룰로오스의 용매로 작용하기 위해서는 셀룰로오스 사슬사이의 수소결합과 사슬사이의 반데르발스힘을 극복할 수 있어야 한다. 또한 어떤 용매든지 상업적인 응용이 가능하려면 다음과 같은 조건을 충족시킬 수 있어야 한다.

- ① 용매의 효과적인 회수(90%)와 재이용이 가능할 것
- ② 용매성분이 제거된 셀룰로오스의 재생이 가능할 것
- ③ 용매의 독성이 낮을 것
- ④ 저렴하고 경쟁력을 지니는 상품을 개발할 수 있을 것

참 고 문 헌

1. D. C. Johnson, "Cellulose and Its Derivatives", p. 183, Ellis Horwood, Chichester, 1984.
2. B. Philipp, *Pure Appl. Chem.*, **A30**, 703 (1993).
3. S. M. Hudson and J. A. Cuculo, *J. Macromol. Sci.; Rev. Macromol. Chem.*, **C18**(1), 1 (1980).
4. S. Patel, J. Rivlin, T. Samuelson, O.A. Stamm, and H. Zollinger, *Text. Res. J.*, **38**, 226 (1968).
5. J. J. Willard, R. Turner, and R. F. Schwenker Jr., *Text. Res. J.*, **35**, 564 (1965).
6. H. Burrell, *Interchem. Rev.*, **14**(3), 31 (1995).
7. A. Barton, *Chem. Rev.*, **75**(6), 731 (1975).
8. H. Spurlin, "Cellulose and Cellulose Derivative", vol. V, part III, p. 1078, Interscience, New York, 1995.
9. B. Philipp, H. Schleicher, and W. Wagenknecht, *Chemtech.*, 702 (1977).
10. A. Stamm, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1195 (1934).
11. A. Dobry, *Bull. Soc. Chim.*, **3**, 312 (1936).
12. H. Williams, *J. Chem. Soc. Ind.*, **40**, 221T (1921).
13. H. Williams, *Mem. Proc. Manchester Lit. Philos. Soc.*, **65**, 12 (1921).
14. O. Ant-Wuornen and A. Visapaa, *Pap. Puu*, **41**, 345 (1959).
15. G. Kasbekar, *Curr. Sci.*, **9**, 411 (1940).
16. R. Bartunek, *Papier.*, **8**, 78 (1954).
17. J. W. Walker, *J. Chem. Soc.*, **85**, 1105 (1904).
18. J. Knox and M. P. Richards, *ibid.*, **115**, 508 (1919).
19. A. Baeyer and V. Williger, *Chem. Ber.*, **34**, 2679 (1901).
20. P. Scherer, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 4009 (1931).
21. A. F. Turbak, R. B. Hammer, N. A. Portnoy, and R. E. Davies, "Solvent Spun Rayon, Modified Cellulose Fibers and Derivatives", p. 12, American Chemical Society, Washington, D. C., 1977.
22. G. F. Davison, *J. Text. Inst. Trans.*, **25**, 174 (1934).
23. G. F. Davison, *ibid.*, **27**, 112 (1936).
24. G. F. Davison, *J. Text. Inst.*, **28**, T27 (1937).
25. U. Roessner, *Chem. Abst.*, **65**, 7334 (1966).
26. S. Neale, *J. Text. Inst.*, **20**, T373 (1929).
27. S. I. Suvorova and V. I. Sharkov, *Nauchn. Tr. Leningrad. Lesotekh. Akad.*, **137**, 65 (1971).
28. M. H. Litt, M. K. Kumar, T. M. Shimko, and D. Hughes, "Cellulose, Paper and Textile Chemistry", American Chemical Society Abstracts, No. 44, Centennial ACS Meeting, New York, 1976.
29. K. Hess and C. Trugus, *Izv. Chem.*, **B14**, 387 (1931).
30. A. H. Nissan and G. K. Hunger, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, **3**, 131 (1965).
31. V. H. Krossing and E. Siefert, *Markromol. Chem.*, **14**, 1 (1954).
32. A. Strepikheev et al., *Chem. Abst.*, **52**, 1603c (1958).
33. A. Strepikheev and E. M. Mogilevskii, *Chem. Abst.*, **53**, 11825c (1959).
34. A. K. Khripunov et al., *Vysokomol. Soedin. Ser. B*, **17**(8), 600 (1975).
35. B. Philipp, H. Schleicher, and W. Wagenknecht, *Chemtech.*, 702 (1977).
36. C. Graenacher and R. Sallman, U. S. Patent 2,179,181 (1939).
37. D. L. Johnson, U. S. Patent 3,508,941 (1970).

38. J. A. Howsmon and W. A. Sisson, "Cellulose and Cellulose Derivative", vol. V, part I, p. 328, Interscience, New York, 1954.
39. L. Segal, "Cellulose and Cellulose Derivatives", N. M. Bikales and L. Segal, eds., vol. V, part VI, Wiley-Interscience, New York, 1971.
40. B. Philipp and H. Schleicher, *Chem. Abstr.*, **74**, 127361b (1971).
41. A. Koura, H. Schleicher, and B. Philipp, *Faserforsch. Texttech.*, **23**(3), 128 (1972).
42. B. Philipp, H. Schleicher, and I. Laskoski, *ibid.*, **23**, 60 (1972).
43. H. Schleicher, K. J. Linow, and K. Schubert, *ibid.*, **23**, 335 (1972).
44. H. Hampe, B. Philipp, and J. Baudlisch, *ibid.*, **23**, 425 (1972).
45. H. Hampe, P. Burkhart, and J. Baudlisch, *ibid.*, **24**, 113 (1973).
46. H. Schleicher, *Chem. Abstr.*, **78**, 112943b (1973).
47. E. Husemann and E. Siefert, *Makromol. Chem.*, **128**, 288 (1969).
48. E. Husemann and E. Siefert, *Bul. Inst. Politeh. Isai.*, **16**, 47 (1970).
49. V. G. Petrov, *Uch. Zap. Kabard. Balkar. Gos. Univ., Ser. Fiz. Mat. Nauk*, **19**, 55 (1963); *Chem. Abstr.*, **63**, 10161g (1965).
50. R. S. Shutt, U. S. Patent, 2,371,359; *Chem. Abstr.*, **39**, 3667 (1945).
51. J. Schweizer, *Prakt. Chem.*, **72**, 109 (1857).
52. W. Traube, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **44**, 3319 (1911).
53. A. Stamm, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 3047 (1930).
54. L. J. Jolley, *J. Text. Inst.*, **30**, T4 (1939).
55. K. Hess and E. Messmer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **54**, 834 (1921).
56. R. K. Narkar and A. K. Narkar, *Text. Dyer Printer*, **5** (6), 49 (1972).
57. R. Levy and R. Muffat, *Paper Trade J.*, **118**, 32 (1944).
58. H. Vink, *Sten. Paperstidn.*, **63**, 24 (1960).
59. H. Vink, *Ark. Kemi*, **11**, 29 (1957).
60. C. Trogus and I. Sakurad, *Chem. Ber.*, **63B**, 2174 (1930).
61. L. J. Jolley, *J. Text. Inst.*, **30**, Y22 (1939).
62. G. Jayme, *Papier*, **5**, 244 (1951).
63. G. Jayme and K. Neuschaffer, *Papier*, **9**, 563 (1955).
64. R. E. Reeves, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1737 (1949).
65. R. E. Reeves, *ibid.*, **71**, 212 (1949).
66. R. E. Reeves, *Adv. Carbohydr. Chem.*, **6**, 107 (1951).
67. G. Jayme and K. Neuschaffer, *Naturwissenschaften*, **44**, 62 (1957).
68. G. Jayme and K. Neuschaffer, *Makromol. Chem.*, **23**, 71 (1957).
69. R. K. Narkar and A. K. Narkar, *Text. Dyer Printer*, **5**(7), 40 (1972).
70. B. Lindeberg and B. Swan, *Acta. Chem. Scand.*, **17**, 913 (1963).
71. H. Vink, *Makromol. Chem.*, **76**, 66 (1964).
72. L. Loeb and L. Segal, *ibid.*, **42**, 341 (1960).
73. Tappi Method T230 os-76.
74. G. Jayme and W. Bergmann, *Zellw., Chemiefasern*, **34**, 27 (1956).
75. G. Jayme and W. Bergmann, *Papier*, **11**, 280 (1957).
76. M. A. Vanov, V. V. Formina, and B. A. Noiseev, *Tr. Vses. Nauchno-Issled. Inst. Tsellyul.-Bum. Prom.*, **59**, 75 (1971).
77. G. Bayer, J. Green, and D. C. Johnson, *Tappi*, **48**, 557 (1965).
78. G. Jayme, "Cellulose and Cellulose Derivative", vol. V, part IV, p. 381, Wiley, New York, 1970.
79. K. Borgin and A. J. Stamm, *J. Phys. Colloid Chem.*, **54**, 772 (1950).
80. K. Borgin, *Nor. Skogind.*, **3**, 96 (1949).
81. A. F. Turbak, A. El-Kafrawy, F. Snyder and A. Auerback, U. S. Patent, 4,302,252 (1981).
82. A. F. Turbak, *Proceedings 1983 International Dissolving and Speciality Pulps Conference*, p. 105, Tappi, Atlanta, 1983.
83. A. El-Kafrawy, *J. Appl. Polymer Sci.*, **27**, 1435 (1982).
84. D. Gagnaire, J. Saint-Germain, and M. Vincendon, *Appl. Polymer Symp.*, **37**, 261 (1983).
85. B. Philipp, H. Schleicher, and W. Wagenknecht, *Cellul. Chem. Technol.*, **9**, 265 (1975).
86. V. Gutman, "Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions", Springer, New York, 1968.
87. E. C. Yachel and W. Kenyon, U. S. Patent, 2,448,892 (1945).
88. E. C. Yachel and W. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 121 (1942).
89. C. C. Unruh and W. Kenyon, *ibid.*, **64**, 127 (1942).
90. P. McGee et al., *ibid.*, **69**, 355 (1974).
91. W. Fowler et al., *ibid.*, **69**, 1636 (1947).
92. M. Pavlyuchenko and I. Ermolenko, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, **20**(5), 546 (1956).
93. I. Ermolenko and M. Pavlyuchenko, *Zh. Obshch. Khim.*, **28**, 722 (1958).
94. M. Pavlyuchenko et al., *Zh. Prikl. Khim.*, **33**, 1385 (1969).
95. Z. I. Kuznetsova et al., *Izv. Akad. Nauk SSSR*, **3**, 557 (1965).
96. M. Pavlyuchenko et al., *Zh. Prikl. Khim.*, **48**, 1822 (1975).
97. B. Philipp, H. Schleicher, and W. Wagenknecht, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **42**, 1531 (1973).
98. G. P. Hitta and C. L. Crane, U. S. Patent, 2,473,473 (1949).
99. D. C. Johnson, D. Nicholson, and C. Haigh, in *Proceedings of the 8th Cellulose Conference. III. General Papers*, p. 931, Wiley-Interscience, New York, 1976.
100. R. B. Seymour and E. L. Johnson, *Am. Chem. Soc.*, **36**, 668 (1976).
101. R. B. Seymour and E. L. Johnson, *Polym. Prepr.*, **17**(2), 382 (1976).
102. F. W. Harris and R. B. Seymour, in "Structure-Solubility Relationships in Polymers", Academic, New York, 1977.
103. R. B. Seymour, *J. Coat. Technol.*, **49**(626), 36 (1976).
104. R. B. Seymour and E. L. Johnson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**(12), 3425 (1976).
105. O. L. Chapman and R. W. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1256 (1964).
106. C. P. Rader, *ibid.*, **88**, 1773 (1966).
107. S. W. Jacob, E. E. Rosenbaum, and D. C. Wood, "Di-

- methyl Sulfoxide", vol. I, Dekker, New York, 1971.
108. O. L. Chapman and R. W. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4968 (1964).
 109. B. Casu, M. Reggiani, G. Gallo, and A. Vigevani, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 2839 (1964).
 110. B. Casu, M. Reggiani, G. Gallo, and A. Vigevani, *ibid.*, **27**, 2253 (1965).
 111. B. Casu, M. Reggiani, G. Gallo, and A. Vigevani, *ibid.*, **22**, 3061 (1966).
 112. K. H. Meyer et al., *Montatsh. Chem.*, **81**, 151 (1950).
 113. K. H. Meyer et al., *Oesterr. Akad. Wiss.*, **159**(1-2), 151 (1950).
 114. L. A. Tepteleva, *Khim. Tekhnol. Proizvad. Tsellyul.*, 318 (1971); *Chem. Abstr.*, **78**, 73823r (1973).
 115. J. Nakao and S. Yamazaki, Japanese Patent, **71** 07,468 (1971); *Chem. Abstr.*, **76**, 47558x (1972).
 116. T. Kimura et al., Japanese Patent, **69** 02,592 (1969).
 117. S. Yamazaki and O. Nakao, *Seni Gakkaishi*, **30**, T234 (1974).
 118. T. Nakao, Japanese Patent, **70** 02,113 (1970).
 119. Y. Kimura et al., Japanese Patent, **71** 28,296 (1971); *Chem. Abstr.*, **77**, 36668c (1972).
 120. K. Hata and K. Yokata, *Seni Gakkaishi*, **22**, 96 (1966); *Chem. Abstr.*, **66**, 47464g (1967).
 121. K. Hata and K. Yokata, *Seni Gakkaishi*, **24**, 415 (1968).
 122. K. Hata and K. Yokata, *Seni Gakkaishi*, **24**, 420 (1968).
 123. K. Hata and K. Yokata, U. S. Patent, 3,424,702 (1969).
 124. K. Hata and K. Yokata, Japanese Patent, **69** 06,070 (1969).
 125. K. Hata and K. Yokata, Japanese Patent, **69** 21,985 (1969).
 126. K. Hata and K. Yokata, Japanese Patent, **70** 18,024 (1970); *Chem. Abstr.*, **74**, 14323x (1971).
 127. K. Hata and K. Yokata, *Seni Gakkaishi*, **26**, 571 (1971).
 128. K. Hata et al., U. S. Patent, 3,405,081; *Chem. Abstr.*, **69**, 107551g (1968).
 129. R. G. Schweiger, *Carbohydr. Res.*, **21**, 219 (1973).
 130. J. O. Warwicker, "Cellulose and Cellulose Derivative", vol. V, part IV, p. 325, Wiley, New York, 1971.
 131. C. Trogus, *Cellul. Chem.*, **25**, 104 (1934).
 132. A. K. Kripunov et al., *Tezisy Dokl. Vses. Knof. Khim. Fiz. Tsellyul. Ist.*, **2**, 183 (1975).